

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-327595

(43)Date of publication of application : 17.11.1992

(51)Int.Cl.

C07F 15/00
B01J 31/28
C07C 41/06
C07C 43/15
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-119147

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 24.04.1991

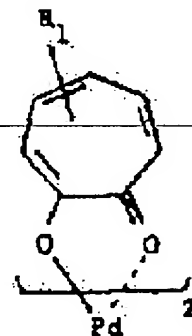
(72)Inventor : KOGA KAZUYA
NODA TOSHIKI
OGURI MOTOHIRO

(54) PALLADIUM COMPOUND AND PRODUCTION OF ALKOXYALKADIENE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound useful as a polymer, a raw material for organic synthesis, a solvent, etc., in high efficiency by reacting an aliphatic conjugated diene with an alcohol in the presence of a telomerization catalyst composed of a specific palladium compound and a phosphine compound.

CONSTITUTION: The objective alkoxyalkadiene (e.g. 1-methoxy-2,7-octadiene) can be produced by the telomerization reaction of an aliphatic conjugated diene (e.g. butadiene) with an alcohol (e.g. methanol) in an autoclave under nitrogen pressure of 7kg/cm²G at 75°C for 3hr in the presence of a telomerization catalyst composed of a phosphine compound (e.g. triphenylphosphine) and a palladium compound expressed by formula (R₁ is 1-3C alkyl or halogen) and composed of a hinokitiol-palladium complex prepared by reacting hinokitiol, etc., with K₂PdCl₄.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-327595

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 7 F 15/00	C	8049-4H		
B 0 1 J 31/28	X	8516-4G		
C 0 7 C 41/06		8619-4H		
43/15				
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平3-119147

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6丁目7番5号

(72) 発明者 野田 俊樹

三重県津市阿瀬町神興1075-1

(72) 発明者 小栗 元宏

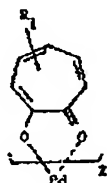
三重県四日市市別名6丁目7番8号

(54) 【発明の名称】 パラジウム化合物及びそれを用いたアルコキシアルカジエンの製法

(57) 【要約】

【目的】 脂肪族共役ジエンとアルコールとのテロメリ化反応を行い、アルコキシアルカジエンを製造する際に、高い反応活性を有するテロメリ化用触媒及びそれを用いたアルコキシアルカジエンの製造方法を提供する。

【構成】 下式の構造を有するパラジウム化合物とホスフィン化合物とからなるテロメリ化用触媒。該触媒を用いて脂肪族共役ジエンとアルコールとのテロメリ化反応を行い、アルコキシアルカジエンを製造する。例えばブタジエンとメタノールから1-メトキシ-2,7-オクタジエンを製造する。



(式中、R1は炭素数1から3のアルキル基またはハロゲンを表す。)

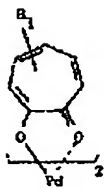
(2)

特開平4-327595

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1

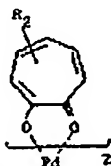
【化1】



(式中、R1は炭素数1から3のアルキル基またはハロゲンを表す。)で示されるパラジウム化合物。

【請求項2】 化2

【化2】



(式中、R2は水素原子、炭素数1から3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。)で示されるパラジウム化合物とホスフィン化合物とからなるテロメリ化用触媒。

【請求項3】 脂肪酸共役ジエンとアルコールとを反応させ、アルコキシアルカジエンを製造する際に、請求項2に記載のテロメリ化用触媒を用いることを特徴とするアルコキシアルカジエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明により提供されるパラジウム化合物は脂肪酸共役ジエンとアルコールとのテロメリ化反応を促進するテロメリ化用触媒の構成成分として有用である。このテロメリ化反応によって得られるアルコキシアルカジエンは、高分子及び有機合成原料、溶剤特にペイントまたはニス組成物として使用される。

【0002】

【従来の技術】 アルコールと脂肪酸共役ジエンのテロメリ化反応によりアルコキシアルカジエンが生成することは公知である。従来、この反応はパラジウム化合物の存在下で行われ、パラジウム化合物として、0価パラジウム錯体 (例えば特公48-42606号公報等) や2価のパラジウム塩及び錯体 (例えば特公47-20205号公報、特公49-31965号公報等) が使用されている。

【0003】 しかしながら、0価や2価のパラジウム錯体は非常に高価でありまた安定性に欠ける化合物が多く、工業的規模で実施することはできない。また2価のパラジウム塩は0価や2価のパラジウム錯体と比べて反応性が落ちる。そこで、脂肪酸共役ジエンのテロメリ化反応には、安定で反応活性の高い触媒が望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、脂肪酸共役ジエンとアルコールとのテロメリ化反応を行い、アルコキシアルカジエンを製造する際に、高い反応活性を有するテロメリ化用触媒の構成成分として有用なパラジウム化合物を提供することにある。

【0005】 本発明の別の目的は、このパラジウム化合物を有するテロメリ化用触媒を提供することにある。

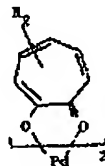
【0006】 さらに本発明の目的は、このテロメリ化用触媒を使用して脂肪酸共役ジエンとアルコールを反応させることによってアルコキシアルカジエンを製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、一般式(1)

【0008】

【化9】



(1)

(式中、R2は水素原子、炭素数1から3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。)で示されるパラジウム化合物、該パラジウム化合物とホスフィン化合物とからなるテロメリ化用触媒及びこの触媒を用いたアルコキシアルカジエンの製造方法に関する。

【0009】 本発明のパラジウム触媒の特徴は、従来の触媒と比べて調製が容易でかつ極めて安定であり、反応速度が速く、触媒活性が優れているという点である。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明において使用されるテロメリ化用触媒は、例えば溶媒の存在下、一般式(2)

【0012】

【化4】



(2)

(式中、R2は水素原子、炭素数1から3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。)で示される化合物とパラジウム塩との塩交換によって容易に合成することができ、適宜pH調整し、得られたパラジウム化合物は常温でろ別、乾燥される。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、水が挙げられ、これらの内から

3

1種または2種以上が用いられる。

【0013】パラジウム塩は、溶液中に溶解した2価の状態であればどのような調製法でもよいが、塩化パラジウムの場合、単独では水に溶解しにくいので、例えば、塩化パラジウムに塩化リチウムまたは塩化ナトリウムまたは塩化カリウム等の化合物を加えた水溶液や硝酸溶液等を用いる。パラジウム塩の使用量は、一般式(2)の化合物に対して1から3倍モル、好ましくは1.5から2.5倍モル使用され、反応温度は、10から80℃の範囲内で行われるが、常温で行うのが操作上簡便である。なお反応は、窒素等の不活性ガス下において行うことが好ましい。

【0014】R2は、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル等のアルキル基、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等のハロゲンを示すことができる。

【0015】テロメリ化用触媒を構成する一般式(2)で示されるパラジウム化合物の使用量は、通常、脂肪族共役アルカジエン1モル当りパラジウム原子に換算して0.00001~1グラム原子、好ましくは0.0001~0.5グラム原子の範囲で使用される。

【0016】本発明で触媒として使用されるホスフィン化合物としては、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、ジフェニル-p-クロロフェニルホスフィン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、テトリウムジフェニルホスフィノベンゼン-m-スルホネート、3ナトリウムトリス(m-スルホフェニル)ホスフィン、トリス(カルボキシフェニル)ホスフィン、ビス(カルボキシフェニル)フェニルホスフィン、カルボキシフェニルジフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン等の2価ホスフィン等を示すことができる。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのホスフィン化合物は、通常、パラジウム1グラム原子に対して0.1~100モル、好ましくは0.2~20モルの範囲で使用される。

【0017】本発明において使用される脂肪族共役アルカジエンは、1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、イソprene、1,3-ペンタジエン、クロロprene、1,3-オクタジエン等の炭素数4~8の化合物が挙げられる。特にブタジエンが好ましく、石油クラッキングガスより得られる安価なB-B留分の使用も可能である。

【0018】他方の出発原料であるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、ブタ

30

30

30

40

50

ノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール等の炭素数1~8の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール等の脂環式アルコール、フェノール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコールが挙げられる。

【0019】脂肪族アルカジエンとアルコールとの反応の際に溶媒は必ずしも必要ではないが、反応に不活性な溶媒の使用も可能であり、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ニトロベンゼン、ニトロメタン等のニトロ化合物、アセトアミド、プロピオンアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

【0020】反応温度は、通常、0℃~150℃、好ましくは30℃~120℃の範囲で行われる。反応圧力については特に限定することなく、常圧または加圧下の圧力条件を適宜選択して採用することができる。反応時間は、0.1~10時間、好ましくは0.2~6時間であり、テロメリ化反応は、連続式でもバッチ式でも実施できるが工業的には連続式の方が好ましい。

【0021】

【発明の効果】本発明のパラジウム化合物をテロメリ化反応の触媒構成成分として用いると、安定で触媒活性が高い。また、反応によって得られるアルコキシアルカジエンは、高分子及び有機合成原料、塗料特にペイントまたはニス組成物として有用な化合物である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を用いて詳細を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0023】実施例1

滴下ロート、攪拌装置及び窒素ガスの導入、排出口をつけた500ml3ツロフラスコを窒素置換した後、ヒノキチオール1g(6.09mmol)を溶解したエタノール：水=3：1の混合溶液80mlを入れた。これにK₂ PdCl₄水溶液40ml(3.05mmol)を滴下ロートでゆっくり滴下し、1時間反応した。生成した沈澱をメンブランフィルターで濾別し、水洗した後、メタノール洗浄し、真空乾燥を行ったところ、0.89gの黄色固体が得られた。

【0024】以上の合成により得られたパラジウム化合物の元素分析値及びIRスペクトルを表1及び図1に示す。

【0025】

【表1】

(4)

特開平4-327595

5

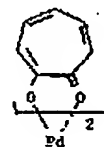
6

実施例	R	分子式	元素分析値	
			理論値	実測値
1	$(CH_3)_2CH$	$C_{20}H_{22}O_4Pd$	C 55.30 H 5.12 Pd 24.59	55.47 5.17 24.65

* 3mg (0.24mmol), メタノール15mlを加え、窒素置換する。次にブタジエン12gを加え、窒素圧により7Kg/cm² Gにして75℃で3時間反応させた。ブタジエンの転化率は93%、選択率は、以下のとおりであった。

【0026】

【化5】



10

実施例2

50mlオートクレープに化5のパラジウム化合物42mg (0.12mmol), トリフェニルホスフィン6*

1-メトキシ-2, 7-オクタジエン (1-OMe) 78.7%
3-メトキシ-1, 7-オクタジエン (3-OMe) 8.1%
ブタジエン二量体 (Dimer) 12.8%

実施例3

パラジウム化合物を実施例1で得られたパラジウム化合物52mg (0.12mmol) に代えた以外は実施例2と同様に行ったところ、ブタジエンの転化率は95%、選択率は以下のとおりであった。

【0027】 1-OMe 78.2%
3-OMe 8.0%
Dimer 13.6%

比較例1

パラジウム化合物を酢酸パラジウム27mg (0.12mmol) に代えた以外は、実施例2と同様に行ったところ、

※ころ、ブタジエンの転化率は86%、選択率は、以下のとおりであった。

【0028】 1-OMe 79.0%
3-OMe 8.6%
Dimer 9.8%

実施例4, 5

トリフェニルホスフィンを表2に記載のホスフィン化合物(0.24mmol) に代えた以外は実施例3と同様に行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

実施例	ホスフィン化合物	転化率 (%)	選択率 (%)		
			1-OMe	3-OMe	Dimer
4	P(p-tol) ₃	98	80.1	8.9	10.7
5	P(m-tol) ₃	98	71.1	1.1	11.7

P(p-tol)₃ : トリ(p-トール)ホスフィン

P(m-tol)₃ : トリ(m-トール)ホスフィン

実施例6, 7

トリフェニルホスフィンを表3に記載のホスフィン化合物に代えた以外は実施例2と同様に行った。結果を表3

40 に示す。

【0030】

【表3】

(5)

特開平4-327595

実施例	ホスフィン化合物	収化率 (%)	選択率 (%)		
			1-OMe	3-OMe	Dioxo
6	$P(p\text{-tol})_3$	9.6	80.8	8.7	10.1
7	$P(m\text{-tol})_3$	9.7	71.3	8.3	14.3

【図面の簡単な説明】

10 ベクトル (KBr) を示す。

【図1】 実施例1で得られたパラジウム化合物のIRス

【図1】

